

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-512133

(43) 公表日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 2/16

C 0 8 F 2/16

B 0 1 F 17/02

B 0 1 F 17/02

// C 0 8 F 14/26

C 0 8 F 14/26

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平9-510486

(86) (22) 出願日 平成8年(1996)8月23日

(85) 翻訳文提出日 平成10年(1998)2月24日

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 1 3 6 7 9

(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 8 2 1 4

(87) 国際公開日 平成9年(1997)3月6日

(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 0 3 , 0 8 5

(32) 優先日 1995年8月31日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 0 3 , 0 9 7

(32) 優先日 1995年8月31日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニー

アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイ  
ミントン・マーケットストリート1007

(72) 発明者 ベイカー, ブレース・エドワード

アメリカ合衆国デラウェア州19803-4824  
ウイミントン・ベセルロード818

(72) 発明者 シプフエル, ロジャー・ジョン

アメリカ合衆国ウエストバージニア州  
26181-9579ワシントン・ベセルプレイ  
85

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合方法

(57) 【要約】

式  $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-SO_3M$  (式中、Mは1価の  
カチオンである) を有する化合物が、完全にフッ素化さ  
れた共重合可能な単量体の水性分散重合において分散剤  
として使用される。

## 【特許請求の範囲】

1. テトラフルオルエチレンを、任意に少なくとも1種の他の完全にフッ素化された共重合可能な単量体と共に、開始剤および分散剤を含有する水性媒体中で、重合させてフッ化炭素重合体粒子の水性分散液を得る方法において、該分散剤が式 $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-SO_3M$ （式中、Mは1価のカチオンである）を有する化合物である重合を行うことを特徴とする改良方法。
2. 該フッ化炭素重合体がポリテトラフルオルエチレンであり、そして該完全にフッ素化された共重合可能な単量体が、該ポリテトラフルオルエチレンが0.5モル%未満の該完全にフッ素化された共重合可能な単量体を含有する量で任意に存在する請求項1に記載の方法。
3. 該単量体が完全フッ素化オレフィン又は完全フッ素化アルキルビニルエーテルである請求項1に記載の方法。
4. Mが水素である請求項1に記載の方法。
5. 該化合物を用いて製造された該フッ化炭素重合体が、少なくとも $1 \times 10^9$  Pa・sの熔融粘度を有するポリテトラフルオルエチレンである請求項1に記載の方法。
6. 該化合物を用いて製造された該フッ化炭素重合体が、0.15～0.35マイクロメートルの原分散粒子サイズを有する請求項1に記載の方法。
7. 該化合物を用いて製造された該フッ化炭素重合体が、熔融加工可能なテトラフルオルエチレン共重合体である請求項1に記載の方法。
8. 該共重合体における該テトラフルオルエチレンとの共単量体が完全フッ素化オレフィン又は完全フッ素化アルキルビニルエーテルである請求項7に記載の方法。
9. Mが水素である請求項7に記載の方法。
10. 該化合物を用いて製造された該テトラフルオルエチレン共重合体が、0.15～0.35マイクロメートルの原分散粒子サイズを有する請求項7に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## テトラフルオルエチレンの重合方法

発明の分野

本発明は、完全にフッ素化された単量体の水性分散重合に関する。

発明の背景

式  $F(CF_2-CH_2-CH_2-SO_3M)_n$  [式中、 $n$  は 2 ～ 8 の基数 (cardinal number) であり、 $M$  は、1 価のカチオン、即ち水素 (H)、カリウム (K) である] を有する完全フッ素化アルキルエタンスルホン酸及びその塩は、米国特許第 4, 380, 618 号に開示されているように、テトラフルオルエチレン (TFE) それ自体のあるいは他の共重合可能な含フッ素エチレン系不飽和共単量体 (comonomer) との組み合わせでの水性分散重合において、分散剤として使用されてきた。その特許の実施例 2 に開示されているように、その分散剤は、完全フッ素化アルキル基が 4 ～ 16 個の炭素原子、平均して 8 個の炭素原子を含有している混合物である。この界面活性剤は、Zonyl (登録商標) TBS フッ素化学品界面活性剤、そして時には 8, 2-TBS (8 という数は完全フッ素化アルキル基混合物中の平均の炭素原子数を表し、2 という数はエタンの炭素原子数を表す) として、市場で入手できる。アトケム (Atochem) は FORAFAC 1033 と 1176 を市販しており、それらは、それぞれ、フッ素化単量体の重合のための乳化剤としての 6, 2-TBS [6 という数はペルフルオルヘキシルを表す (上記の式において  $n=3$ ) ] のスルホン酸とカリウム塩であると考えられる。米国特許第 4, 025, 709 号は、フッ素化単量体であるフッ化ビニリデンの水性分散重合のための乳化剤としての完全フッ素化アルキルエタンスルホン酸及

び塩の使用を開示している。その乳化剤の完全フッ素化アルキル基は 4 ～ 8 個の炭素原子を含有すると開示されている。ヘキサフルオルプロピレンは  $VF_2$  と共重合することができ、3 重量 % の HFP を含む共重合体を得ることができる (実施例 6 と 7)。これらの乳化剤のペルフルオルオクタン酸塩乳化剤に対する利点は、種々の熱処理にかけた場合の  $VF_2$  重合体のより少ない着色によって示される  $VF_2$  重合体のより優れた熱安定性であると開示されている。その特許は、C。

F<sub>17</sub>-エタンスルホン酸塩とC<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-エタンスルホン酸塩の両方が乳化剤として使用される場合は着色が減少すること、そしてNH<sub>4</sub>塩が使用される場合は改良の程度がより少ないことを示している。

フッ化炭素(perfluorocarbon)単量体の水性分散重合に対する業界の基準は、特にそのアルキル基が平均して8個の炭素原子を含有する、完全フッ素化アルカン酸塩分散剤の使用であり、上記'709特許において比較対照用乳化剤として試験されたペルフルオルオクタン酸塩である。時にペルフルオルカプリル酸塩と呼ばれ、C-8と呼ばれることもあるこの分散剤は、TFEそれ自身の重合あるいは他の単量体との共重合について記載している数え切れない文献中で開示されている。もしかなりの量のC-8が重合体中に残留している場合には、熔融加工および使用時の高温においてフッ化炭素(perfluorocarbon)重合体の着色を引き起こす。しかし、この問題は、熔融加工又は焼結前に重合体からC-8を効果的に取り除くことによって克服されてきた。

しかしながら、C-8が動物において生体内蓄積し(bioaccumulate)、かくして健康問題を惹起し従って上記の業界の基準を改定することが望ましくなっていることが発見された。特に、ネズミ(rodent)と標準のプ

ロトコール(protocol)とC-8が300ppm入ったネズミの飼料を用いた14日間の餌養研究において、C-8入りの飼料を止めて7日後にネズミの血液中に残留しているフッ素の量が220ppmであり、一方、飼料からC-8を受け入れなかったネズミでは0.56ppmであったことが見出されている。又、Zonyl TBS(8, 2-TBS)が、この材料を含む飼料を与えられたネズミの肝臓の重量増加によって示される、生体内蓄積の問題を持っていることが発見された。特に、僅か3ppmの8, 2-TBS入りの飼料をネズミに14日間与えると肝臓の重量が50%増加する。C-8も類似の問題を持っている；4.4ppmのC-8入りの飼料を与えると肝臓の重量が50%増加する。

生体内で蓄積しない、効果のある分散剤が、フッ化炭素単量体の重合のために必要とされている。

#### 発明の要旨

本発明は、この必要性を、(a) 300 ppmの6, 2-TBSを飼料から取り除いて7日後にネズミの血液中に存在する6, 2-TBSは僅か0.45 ppmのレベルでありそして(b) ネズミの飼料中の6, 2-TBSの量が142 ppmになって初めて肝臓の重量の50%増加が起こることによって示されるように、6, 2-TBS、 $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-SO_3M$  (式中、Mは1価のカチオンである) は生体内蓄積しないという驚くべき発見によって満足させるものである。C-8及び8, 2-TBS (4~16個の炭素原子、平均して8個の炭素原子を含有している完全フッ素化アルキル基の混合物) とは対照的に、僅か3~4 ppmの6, 2-TBSが飼料中に存在する場合には、肝臓重量の増加は実際上起らない。

本発明は、テトラフルオルエチレン (TFE) を、任意に少なくとも1種の他の完全にフッ素化された共重合可能な単量体と共に、開始剤および分散剤を含有する水性媒体中で重合させ、対応するフッ化炭素重合体粒子、事情に応じてポリテトラフルオルエチレン (PTFE) 又は溶融加工可能なテトラフルオルエチレン系重合体、の分散液を得る方法に関連して、分散剤が $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-SO_3M$  (式中、Mは1価のカチオンである) である重合反応を行うことを特徴とする改良方法であると定義することができる。簡単のために、この分散剤を6, 2-TBSと呼ぶことができる。

本発明はフッ化炭素重合体を製造するための分散剤として6, 2-TBSを使用するということで定義されるのであるが、8, 2-TBS混合物のこの特別な削除(cut)による8, 2-TBS混合物と比較したときの予期されない安全性は、全体としての本発明の一部である。

6, 2-TBSがPTFEを製造するための分散剤として使用できるということも又予期されないことである。ここで「使用できる (operable)」ということは、少なくとも $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の溶融粘度によって示される高分子量のPTFEを所望の粒子サイズでそして許容できる重合速度で製造できること、それに加えて、分散剤が開始剤を消費しないことを意味する。C-8に対する他の代替候補物質は、これらの使用可能要件の一つ又はそれ以上をかなえることができない

ので失格であった。成功のチャンスを持っていた物質 8, 2-TBS は上に、述べたように生体内蓄積の問題のために失格した。このように、過去の実験から、使用可能性を満足させるだけでなく安全性をも満足させる分散剤を見出すことは驚くべきことであった。

6, 2-TBS が PTFE の高分子量に関する使用可能要件を満たしていることについては、このことも又いくつかの点で予期されないことである。C-8 は PTFE を製造するための分散剤として働くが、C-6 はそうではない。C-6 は、C-8 の 8 個の炭素原子を持つ完全フッ素化アルキル基とは対照的に、6 個の炭素原子を持つ完全フッ素化アルキル基を有する。6, 2-TBS も又 6 個の炭素原子を持つ完全フッ素化アルキル基を有する。6, 2-TBS は又  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  基からの水素原子を有するが、この水素原子の濃度は 8, 2-TBS よりも高い。水素は TFE の PTFE への重合における公知の連鎖移動剤であり、PTFE の分子量を所望の水準未満に下げる可能性がある。このより大きい水素原子濃度にもかかわらず、6, 2-TBS を分散剤として用いた場合には、少なくとも  $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の熔融粘度を持つ高分子量の PTFE を製造することが出来る。

#### 発明の詳細な記述

本発明の水性分散重合方法は、フッ化炭素 (fluorocarbon) 重合体を製造するために 6, 2-TBS を分散剤として使用することを除いては、従来方法通りである。開始剤は水溶性であり (その例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムそして過酸化ジコハク酸が挙げられる) そして通常、存在する水の重量基準で 2 ~ 500 ppm の量で使用し得る。熔融加工できる (melt-fabricable) テトラフルオロエチレン共重合体の場合には、CFC-113 のような有機の液体が水性媒体中に存在してもよいが、溶剤が存在しない水性分散重合が好ましい。PTFE を製造する重合は溶剤の非存在下で行う。PTFE を製造する重合において、塊の生成 (coagulum formation) を減少させるためにワックスが

存在してもよく、ワックスの量は存在する水の重量基準で 0.1 ~ 12 % である

ことができる。

6, 2-TBSは、Zonyl TBS (8, 2-TBS) として入手できる化合物の混合物を製造するための、 $R_f I$  の  $CH_2=CH_2$  との反応で出発する公知の方法によって調製することができる。8, 2-TBSを製造する反応においては、 $R_f$  は4～16個の炭素原子、平均して8個の炭素原子を含有している完全フッ素化アルキルの混合物である。6, 2-TBSを得るためには、反応剤  $R_f I$  を精製して沃化ペルフルオルヘキシルを得るが、少なくとも90%の完全フッ素化アルキル基がフルオルヘキシルであることが好ましく、沃化ペルフルオルヘキシルの純度は最終的な6, 2-TBSの製品に持ち越される。4個の炭素原子留分は沸点が67℃であり、6個の炭素原子留分は118℃で沸騰し、そして8個の炭素原子留分は163℃で沸騰する（全て大気圧で）ので、この精製は蒸留しそして6個の炭素原子留分を他の留分から分離することによって行うことができる。沃化ペルフルオルヘキシルの合成と蒸留とその沃化物から6, 2-沃化物を生成する反応についてのこれ以上の情報は、N.S. Rao and B.E. Baker, "Textile Finishes and Fluorosurfactants", Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications, Ed.R.E. Banks et al., Plenum Press, New York, 1994に記載されている。6, 2-TBSは、沃化ペルフルオルヘキシルエタン（6, 2-沃化物）から、米国特許第4, 784, 809号に開示されているような公知の化学によって得ることができる。

分散剤として用いられる6, 2-TBSの量は、PTFEを製造する場合には一般的に存在する水の重量基準で0.01～0.4%であり、

そして溶融成形できるテトラフルオルエチレン共重合体を製造する場合には一般的に0.01～0.20重量%でありうる。ペルフルオルヘキシルエタンスルホン酸は、酸の溶解性がより大きいので、その塩より好ましい。しかし、ナトリウム塩やカリウム塩のようなスルホン酸アルカリ金属塩は使用することができる。スルホン酸アンモニウムも又使用することができる。

重合は、重合反応器に、その反応器の内容物を攪拌しながら、水、界面活性剤そして単量体を入れ、反応器を所望の重合温度、例えば50～110℃に加熱し

、次いで開始剤を所望の割合で添加して重合を開始させ継続することによって行うことができる。

P T F Eを製造する場合には、テトラフルオルエチレン (T F E) を0. 3 ~ 7 K P a の圧力を維持するように連続した速度で反応器に圧入する。T F Eは使用される唯一の単量体であり得るし、その場合においては生成するP T F Eは単独重合体となる。また、T F E以外の共重合可能な完全フッ素化共単量体のある量反応器に添加して、T F Eと、生成するP T F Eが0. 5モル%未満の共単量体で変成されるように共重合させ、重合体のP T F E特性は保持しながら、少なくとも焼結の際のフィルム形成機能を改善することもできる。得られるP T F Eは一般的に非溶融加工性でありうる、即ち380℃で $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超える溶融粘度を有す。この範囲の溶融粘度は、米国特許第3, 819, 594号に記載の引張りクリープ(tensile creep)法により380℃で測定される。エタンやメタノールのような連鎖移動剤が重合反応中に存在して、より低い即ち372℃で測定して $10 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の溶融粘度を持つP T F Eを与えることができる。共単量体は、もし

存在する場合には、好ましくは、クロロトリフルオルエチレンのような完全ハロゲン化オレフィン又はヘキサフルオルプロピレンのような完全フッ素化オレフィン又は完全フッ素化アルキルビニルエーテル（ここで、アルキル基は1~8個の炭素原子、好ましくは2~3個の炭素原子を含有する）であり得る。重合は、水性分散液中における所望の重合体固体濃度、例えば存在する水と固体の合計重量基準で20~60%を達成するように行う。そして重合はT F Eの供給を止め、反応器を排気して未反応の単量体を除去することにより停止する。

溶融加工できるテトラフルオルエチレン共重合体、即ちT F Eと1種又はそれ以上の共重合可能な完全にフッ素化された単量体との共重合体を製造する場合には、ある量の共重合可能な完全にフッ素化された共単量体(comonomer)をも反応器に、通常は重合反応の開始前に、しかし所望ならば反応中に、添加し得る。共単量体の添加量は、T F E共重合体を溶融成形可能にするのに十分な共単量体をT F E共重合体に組み込ませるのに有効な量であり、その量は、共単量体のT F



Eとの相対的な反応性および溶融加工性を共重合体に与えるために必要な共重合量に依存しており、これは又使用される個々の共単量体にも依存する。一般的には、TFE共重合体中に組み込まれる共単量体の量は、少なくとも0.5モル%であり、共単量体によっては15モル%及びそれ以上であり得る。溶融加工性のゴールは、押出し、射出成型、圧縮成型等のような1種又はそれ以上の溶融処理技術によって加工できる共重合体によって具体的に示すことができる。典型的には、TFE共重合体は $10^2 \sim 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲の溶融粘度を有し得る。溶融粘度は、米国特許第4,360,618号に開示されているように部分的に変更したASTM法D

1238-52Tにより測定する。当業者ならばTFE以外の種々の完全フッ素化単量体が溶融加工性のあるTFE共重合体を得るために使用でき、この種々の単量体が本発明の方法において使用できることを認識するであろう。共重合可能な完全にフッ素化された共単量体の例としては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)のような完全フッ素化オレフィン又は一般にPAVEと呼ばれている完全フッ素化アルキルビニルエーテル(ここで、アルキル基は、1~8個の炭素原子を、好ましくは2個又は3個の炭素原子を含有する)を挙げることができる。2種以上の共単量体をTFE共重合体に組み込むことができ、TFE共重合体は例えばTFEのHFP及びPAVEとの共重合体であり得る。重合は、水性分散液中における所望の重合体固形分濃度、例えば存在する水と固形分の合計重量基準で20~60%を達成するように行う。そして重合は単量体の供給を止め、反応器を排気して未反応の単量体を除去することにより停止する。

完全フッ化炭素重合体粒子の好ましい原分散粒子サイズ[raw dispersion particle size(RDPS)]は、0.15~0.35マイクロメートルである。より小さい粒子は凝固しにくく、ペースト押出し(past extrusion)における過剰に高い押出し圧力の原因となる。より大きな粒子は、過早凝固(premature coagulation)によって重合を妨害し、そして焼結を不完全にする。6,2-TBS分散剤の使用量は、重合体粒子の分散を、そして好ましくは上に示した範囲内の好ましい粒子サイズを達成するために効果的な量である。

分散剤の全量を重合の最初に反応器に添加する代わりに、一部分の分散剤を重合反応中に添加することができる。

R D P S は、重合上がりの(as-polymerized)重合体粒子について光子相関法(photon correlation spectroscopy)によって測定する。

#### 実施例 1

水平に設置した、円筒状の、容積が36, 250 mlで長さ対直径比が約1.5 : 1であり、オートクレーブの長さ方向に走っている1本の4枚羽根の攪拌機を備えたステンレススチール製オートクレーブに、脱イオン水18 kg、塩化第一鉄0.09 gおよびパラフィンワックス930 gを入れた。温度65℃で3回、オートクレーブを脱気してTFEでバージした。3回目の脱気後、オートクレーブがまだ減圧下にある間に、脱イオン水900 mlにペルフルオルヘキシルエタンスルホン酸分散剤34 g、メタノール0.65 gおよびオクチルフェノールエトキシレート(octylphenolethoxylate)0.08 gを溶解した溶液を入れた。攪拌機を46 rpmで作動させながら、オートクレーブを90℃に上げ、テトラフルオルエチレン単量体で27 kg/cm<sup>2</sup> (380 psi g)に加圧し、脱イオン水1000 mlに過酸化ジコハク酸(DSP)13 gと過硫酸アンモニウム(APS)0.1 gの開始剤を溶解した溶液を100 ml/分の速度で加えた。反応開始後TFEを連続的に加えて、圧力をバッチ(batch)の終わりまで27 kg/cm<sup>2</sup>に維持した。反応開始後TFE1.4 kgが反応した後、脱イオン水1000 mlにペルフルオルヘキシルエタンスルホン酸分散剤27.2 gを溶解した溶液を50 ml/分の速度で加えた。攪拌機の回転数を、重合速度を0.6 ポンド/分未満に保持するよう、バッチの最後まで調節した。合計15 kgのTFE単量体をオートクレーブに添加した時点で、供給バルブを閉じ、攪拌機を止め、そしてオートクレーブを排気した。全重合時間は8

5分であった。

得られた分散液をオートクレーブから取り出し、冷却し、そしてワックスを除去し、固形分46.5%、平均粒子サイズ0.174マイクロメートルの分散液

を得た。樹脂は、SSG 2.227を有していたが、これは熔融粘度が $380^{\circ}\text{C}$ で $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えていることを示す。SSG (standard specific gravity)はASTMD-4895の方法によって測定した。

## 実施例 2

水容積 (water capacity) 87.1部を有する以外は実施例1に使用したのと類似の反応器に、脱イオン水50.9重量部とペルフルオルヘキシルエタンスルホン酸分散剤0.022部を入れた。反応器を46 rpmで攪拌しながら400 psig ( $28.4 \text{ kg/cm}^2$ )、 $90^{\circ}\text{C}$ で反応器の圧力試験を行った。反応器を冷却しその温度を $30^{\circ}\text{C}$ 未満に下げ、次いで3回脱気しTFE単量体でバージした。最終回の脱気後反応器を減圧状態のままとした。次いでバルブを開いてエタン連鎖移動剤をゆっくりと反応器中へ圧力が11.3 psig ( $0.80 \text{ kg/cm}^2$ ) だけ上昇するまで導入した。次いでバルブを閉じ反応器をTFEで380 psig ( $27 \text{ kg/cm}^2$ ) に加圧した。新たに調製した脱イオン水中APS 0.092重量%およびDSP 1.15重量%の溶液 (1.4部) を、反応器に0.11部/分の速度でポンプで導入し、重合を開始した。重合が始まった (反応器圧の10 psig低下) 後、追加のTFEを、反応器圧力を380 psig ( $27 \text{ kg/cm}^2$ ) に維持するように反応器に添加した。TFEを3部添加した後、脱イオン水中ペルフルオルヘキシルエタンスルホン酸2.78%の溶液2.0部

を、0.20部/分の速度で反応器にポンプで導入した。TFEを15部添加した後、上で使用したのと同じAPS/DSP開始剤溶液0.48部を0.09部/分で反応器にポンプで導入した。反応開始後TFE 22部を反応器へ添加した時点 (193分後) でTFEの供給を止めた。しかし反応は、追加の反応時間42分間後に反応器の圧力が185 psig ( $13.1 \text{ kg/cm}^2$ ) に低下するまで継続した。反応機内の分散液は約32重量%の重合体を含有していた。分散粒子サイズは0.156マイクロメートルであった。分散液の一部を冷却し、脱イオン水で16.9重量%に希釈し、そして炭酸アンモニウム1.3重量% (重合体を基準として) を添加した。この混合物を激しい攪拌によって凝固させて粉

末を得、それをフィルター上に集め次いで150℃で2日間乾燥した。粉末の溶融粘度は、372℃で $3.0 \times 10^4$ ポアズ ( $3.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) であることが分かった。溶融粘度は、ポアズで表した溶融粘度を、36、910をグラム/分で表した実測した押出し速度で割って計算した以外は、米国特許第4,380,618号に記載されているように部分変更したASTM法D1238-52Tにより測定した。

### 実施例 3

水平に設置した、円筒状の、容積が36,250mlで長さ対直径比が約1.5:1であり、オートクレーブの長さ方向に走っている1本の4枚羽根の攪拌機を備えたステンレススチール製オートクレーブに、脱イオン水21.8kgを入れた。温度65℃で3回、オートクレーブを脱気してTFEでパージした。3回目の脱気後、オートクレーブがまだ減圧下にある間に、脱イオン水1200mlに溶解したペルフルオルヘキシルエタンスルホン酸分散剤25gを入れた。攪拌機を35rpm

で作動させながら、オートクレーブを95℃に上げ、ヘキサフルオルプロピレン単量体で $28.9 \text{ kg/cm}^2$  (410psig)に加圧し、次いでテトラフルオルエチレン単量体(3.1kg)で $42.3 \text{ kg/cm}^2$  (600psig)に加圧し、そして脱イオン水300mlに過硫酸アンモニウム(APS)開始剤2.4gを溶解した溶液を25ml/分の速度で加えた。次いで、脱イオン水1000mlに過硫酸カリウム(KPS)開始剤8gを溶解した溶液を10ml/分の速度でバッチの残りの時間添加した。反応開始後、バッチの終了まで、攪拌速度を35rpmに維持しながら、テトラフルオルエチレンの供給速度を調節することにより、圧力を $42.3 \text{ kg/cm}^2$ に維持した。合計9.1kgのTFE単量体をオートクレーブに添加した時点で、供給バルブを閉じ攪拌機を止めそしてオートクレーブを排気した。全重合時間は150分であった。

得られた分散液をオートクレーブから取り出しそして冷却した。分散液を激しい攪拌によって凝固させてTFE/HFP共重合体のふわふわしたかたまり(fluff)を得、それを乾燥した後分析を行った。原分散液は約31.2%の固

形分を含んでおりそしてその平均粒子サイズは0.164マイクロメートルであった。凝固した重合体の熔融粘度は $12.4 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $12.4 \times 10^4$ ポアズ)であり、そのHF P含量は10.53重量%であった。HF P含量は、米国特許第4,380,618号に開示されているように、300℃でプレスした0.095～0.105 mm厚のフィルムについてフーリエ変換赤外分光光度法を用いて測定した。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1997年5月26日

【補正内容】

## 明細書

### 重合方法

### 発明の分野

本発明は、完全にフッ素化された単量体の水性分散重合に関する。

### 発明の背景

式  $F(CF_2-CH_2-CH_2-SO_3M)_n$  [式中、 $n$  は2～8の基数(cardinal number)であり、 $M$  は、1価のカチオン、即ち水素(H)、カリウム(K)である] を有する完全フッ素化アルキルエタンスルホン酸及びその塩は、米国特許第4,380,618号に開示されているように、テトラフルオルエチレン(TFE)それ自体のあるいは他の共重合可能な含フッ素エチレン系不飽和共単量体(comonomer)との組み合わせでの水性分散重合において、分散剤として使用されてきた。その特許の実施例2に開示されているように、その分散剤は、完全フッ素化アルキル基が4～16個の炭素原子、平均して8個の炭素原子を含有している混合物である。この界面活性剤は、Zonyl (登録商標) TBS フッ素化学品界面活性剤、そして時には8,2-TBS (8という数は完全フッ素化アルキル基混合物中の平均の炭素原子数を表し、2という数はエタンの炭素原子数を表す) として、市場で入手できる。アトケム(Atochem)はFORAFAC (登録商標) -1033と1176を市販しており、それらは、それぞれ、フッ素化単量体の重合のための乳化剤としての6,2-TBS [6という数はペルフルオルヘキシルを表す(上記の式において $n=3$ )] のスルホン酸とカリウム塩であると考えられる。米国特許第4,025,709号は、フッ素化単量体であるフッ化ビニリデンの水性分散重合のための乳化剤としての完全フッ素化アルキルエタン

スルホン酸及び塩の使用を開示している。その乳化剤の完全フッ素化アルキル基は4～8個の炭素原子を含有すると開示されている。ヘキサフルオルプロピレンは $VF_2$ と共重合することができ、3重量%のHF<sub>2</sub>Pを含む共重合体を得るこ

とができる（実施例6と7）。これらの乳化剤のペルフルオルオクタン酸塩乳化剤に対する利点は、種々の熱処理にかけた場合のVF<sub>2</sub>重合体のより少ない着色によって示されるVF<sub>2</sub>重合体のより優れた熱安定性であると開示されている。その特許は、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-エタンスルホン酸塩とC<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-エタンスルホン酸塩の両方が乳化剤として使用される場合は着色が減少すること、そしてNH<sub>4</sub>塩が使用される場合は改良の程度がより少ないことを示している。

フッ化炭素(perfluorocarbon)単量体の水性分散重合に対する業界の基準は、特にそのアルキル基が平均して8個の炭素原子を含有する、完全フッ素化アルカン酸塩分散剤の使用であり、

エトキシレート(octylphenoethoxylate)0.08gを溶解した溶液を入れた。攪拌機を46rpmで作動させながら、オートクレーブを90℃に上げ、テトラフルオルエチレン単量体で27kg/cm<sup>2</sup>(380psig)に加圧し、脱イオン水1000mlに過酸化ジコハク酸(DSP)13gと過硫酸アンモニウム(APS)0.1gの開始剤を溶解した溶液を100ml/分の速度で加えた。反応開始後TFEを連続的に加えて、圧力をバッチ(batch)の終わりまで27kg/cm<sup>2</sup>に維持した。反応開始後TFE1.4kgが反応した後、脱イオン水1000mlにペルフルオルヘキシルエタンスルホン酸分散剤27.2gを溶解した溶液を50ml/分の速度で加えた。攪拌機の回転数を、重合速度を0.6ポンド/分(272.4g/分)未満に保持するよう、バッチの最後まで調節した。合計15kgのTFE単量体をオートクレーブに添加した時点で、供給バルブを閉じ、攪拌機を止め、そしてオートクレーブを排気した。全重合時間は85分であった。

得られた分散液をオートクレーブから取り出し、冷却し、そしてワックスを除去し、固形分46.5%、平均粒子サイズ0.174マイクロメートルの分散液を得た。樹脂は、SSG2.227を有していたが、これは熔融粘度が380℃で $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えていることを示す。SSG(standard specific gravity)はASTMD-4895の方法によって測定した。

## 実施例 2

水容積(water capacity) 87.1部を有する以外は実施例1に使用したのと類似の反応器に、脱イオン水50.9重量部とペルフルオルヘキシルエタンスルホン酸分散剤0.022部を入れた。反応器を46

rpmで攪拌しながら、400psig (28.4kg/cm<sup>2</sup>)、90℃で反応器の圧力試験を行った。反応器を冷却しその温度を30℃未満に下げ、次いで3回脱気しTFE単量体でパージした。最終回の脱気後反応器を減圧状態のままとした。次いでバルブを開いてエタン連鎖移動剤をゆっくりと反応器中へ圧力が11.3psig (0.80kg/cm<sup>2</sup>) だけ上昇するまで導入した。次いでバルブを閉じ反応器をTFEで380psig (27kg/cm<sup>2</sup>) に加圧した。新たに調製した脱イオン水中APS 0.092重量%およびDSP 1.15重量%の溶液(1.4部)を、反応器に0.11部/分の速度でポンプで導入し、重合を開始した。重合が始まった(反応器圧の10psig低下)後、追加のTFEを、反応器圧力を380psig (27kg/cm<sup>2</sup>) に維持するように反応器に添加した。TFEを3部添加した後、脱イオン水中ペルフルオルヘキシルエタンスルホン酸2.78%の溶液2.0部を、0.20部/分の速度で反応器にポンプで導入した。TFEを15部添加した後

#### 請求の範囲

1. テトラフルオルエチレンを、任意に少なくとも1種の他の完全にフッ素化された共重合可能な単量体と共に、水溶性の開始剤および分散剤を含有する水性媒体中で重合させてフッ化炭素重合体粒子の水性分散液を得る方法において、該分散剤が式 $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-SO_3M$  (式中、Mは1価のカチオンである) を有する化合物である重合を行い、該共重合可能な単量体が存在しそして存在する該単量体の量が0.5モル%未満である場合には、該単量体はクロロトリフルオルエチレンであることもできることを特徴とする改良方法。
2. 該フッ化炭素重合体がポリテトラフルオルエチレンであり、そして該完全にフッ素化された共重合可能な単量体が、該ポリテトラフルオルエチレンが0.5モル%未満の該完全にフッ素化された共重合可能な単量体を含有する量で任意に



存在しそして該水性媒体が溶剤を含まない請求項1に記載の方法。

3. 該単量体が完全フッ素化オレフィン又はアルキル基が1～8個の炭素原子を含有する完全フッ素化アルキルビニルエーテルである請求項1に記載の方法。

4. Mが水素である請求項1に記載の方法。

5. 該化合物を用いて製造された該フッ化炭素重合体が、380℃において少なくとも $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の熔融粘度を有するポリテトラフルオルエチレンである請求項1に記載の方法。

6. 該化合物を用いて製造された該フッ化炭素重合体が、0.15～0.35マイクロメートルの原分散粒子サイズを有する請求項1に記載の方法。

7. 該化合物を用いて製造された該フッ化炭素重合体が、熔融加工可能なテトラフルオルエチレン共重合体である請求項1に記載の方法。

8. 該共重合体における該テトラフルオルエチレンとの共単量体が、完全フッ素化オレフィン又はアルキル基が1～8個の炭素原子を含有する完全フッ素化アルキルビニルエーテルである請求項7に記載の方法。

9. Mが水素である請求項7に記載の方法。

10. 該化合物を用いて製造された該テトラフルオルエチレン共重合体が、0.15～0.35マイクロメートルの原分散粒子サイズを有する請求項7に記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|  |  |  |
|--|--|--|
| Internal: J Application No<br>PCT/US 96/13679  |  |  |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>IPC 6 C08F14/26   |  |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |  |
| B. FIELDS SEARCHED   |  |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 6 C08F  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)   |  |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |  |  |
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No.  |
| A  | EP,A,0 103 975 (E.I. DU PONT DE NEMOURS)<br>28 March 1984                          | 1-10   |
| A  | US,A,4 380 618 (A. KHAN ET AL.) 19 April<br>1983<br>cited in the application       | 1  |
| A  | US,A,4 025 709 (J. BLAISE ET AL.) 24 May<br>1977<br>cited in the application       | 1  |
| A  | EP,A,0 106 956 (ALLIED CORP.) 2 May 1984<br>see example 6                          | 1  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.   |  |  |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"A" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>17 October 1996   |  | Date of mailing of the international search report<br>15. 11. 96 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+ 31-70) 340-3016   |  | Authorized officer<br>Glikman, J-F                               |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT, JS 96/13679

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-103975                               | 28-03-84            | JP-C- 1519401              | 29-09-89            |
|   |                     | JP-A- 59049208             | 21-03-84            |
|   |                     | JP-B- 62034767             | 29-07-87            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| US-A-4380618                              | 19-04-83            | CA-A- 1224900              | 28-07-87            |
|   |                     | EP-A- 0073121              | 02-03-83            |
|   |                     | JP-C- 1376335              | 22-04-87            |
|   |                     | JP-A- 58038706             | 07-03-83            |
|   |                     | JP-B- 61043364             | 27-09-86            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| US-A-4025709                              | 24-05-77            | FR-A- 2286153              | 23-04-76            |
|   |                     | BE-A- 833252               | 10-03-76            |
|   |                     | CA-A- 1064646              | 16-10-79            |
|   |                     | CH-A- 603705               | 31-08-78            |
|   |                     | DE-A- 2542280              | 08-04-76            |
|   |                     | GB-A- 1489957              | 26-10-77            |
|   |                     | JP-C- 896283               | 14-02-78            |
|   |                     | JP-A- 51057790             | 20-05-76            |
|   |                     | JP-B- 52024950             | 05-07-77            |
|   |                     | NL-A,B,C 7511197           | 26-03-76            |
|   |                     | SE-B- 421427               | 21-12-81            |
|   |                     | SE-A- 7510679              | 25-03-76            |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| EP-A-106956                               | 02-05-84            | US-A- 4482685              | 13-11-84            |
|   |                     | CA-A- 1235549              | 19-04-88            |
|   |                     | JP-C- 1699992              | 14-10-92            |
|   |                     | JP-B- 3065365              | 11-10-91            |
|   |                     | JP-A- 59131610             | 28-07-84            |
| -----                                     |                     |                            |                     |

---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 08/685, 085

(32)優先日 1996年7月23日

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 08/700, 258

(32)優先日 1996年8月20日

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L  
U, MC, NL, PT, SE), JP